

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-167440

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月11日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/00

A-8421-5D  
X-7265-2H  
Z-7520-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 情報を記録もしくは記録及び消去する方法

⑯ 特 願 昭61-310163

⑰ 出 願 昭61(1986)12月29日

⑱ 発 明 者 峯 村 哲 郎 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑱ 発 明 者 生 田 勲 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑱ 発 明 者 安 藤 寿 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑱ 発 明 者 加 藤 義 美 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 平木 祐輔  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報を記録もしくは記録及び消去する方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 物質の原子配列を変えることにより情報を記録、もしくは記録及び消去する方法において、溶融状態を経て異なった結晶状態をとりうる記録材料を用い、記録及び消去のいずれかを、溶融状態を経る結晶構造の変化により行うことにより、記録状態の結晶状態と、消去及び初期状態の結晶状態とを異なったものとすることを特徴とする情報を記録もしくは記録及び消去する方法。

2. 記録材料として主成分が元素周期律表Vb族元素のものを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 記録材料としてCu, Ag, Zn, Cd, Ga, Ge, Sn, Pb, Ni, Pd, Mn, Cr及びFeの中から選ばれた少なくとも1種の元素及び不可避なる不純物及び残部Sbから成るものを用いることを特徴とする

特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 記録材料としてAu, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Mn, Co, Mg, Li, Ni, Sb及びNaの中から選ばれた少なくとも1種の元素及び不可避なる不純物及び残部Biからなるものを用いることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

5. 記録材料が外殻電子濃度3.0~5.5の範囲となるような組成を有することを特徴とする特許請求の範囲第3項又は第4項記載の方法。

6. 記録材料として基板上に層状に形成されたものを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は材料の構造変化により情報を記録もしくは記録及び消去する方法に係り、特にレーザー光などを光源とした追記型、もしくは書き換え可能型光記録に好適な方法に関する。

(従来の技術)

近年、大容量メモリとして開発が進められてい

る光ディスク用記録媒体には、光磁気効果と相変態をそれぞれ利用して情報を記録もしくは消去する主な2つのタイプが知られている。前者は特公昭57-20691、特開昭56-126907及び特開昭58-73746などに記載のような希土類元素とFe、Coの合金でレーザ光によりキュリー温度以上に局部加熱された部分が外部磁場によりスピンの反転し、スピンの反転がない部分との反射光偏光面が異なることにより情報を記録する。一方、後者の相変態を利用したものとしては、特公昭47-26897に記載のようなVb族(カルコゲン元素)を主成分としたカルコゲナイト(化合物)を中心とした材料の非晶質(アモルファス)-結晶間相変化を利用した方法が一般的に知られている。これは、相変化に伴う光学的性質(屈折率、消光係数など)を変化させて情報を記録、もしくは消去する記録媒体材料を用いるものである。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の光磁気効果を利用した記録材料においては、偏光面の変化が $0.3^\circ$ 程度と非常に小さいた

め、記録した情報の再生出力が大きくとれないという問題点がある。また、書き換え可能型光ディスクを考えた場合、重ね書き(オーバーライト)が装置構成上難しいという課題もある。

一方、非晶質-結晶間相変化を利用したカルコゲナイト(化合物)材料はSe、Teなどの取り扱いにくい元素を含み、さらにアモルファス状態が熱的に不安定であることなどの媒体の記録寿命に関わる問題がある。

本発明の目的は材料の構造変化により情報を記録、もしくは記録及び消去する方法において、記録、消去感度が良好で再生出力が大きく得られ、記録材料にSe、Te等の取り扱いにくい元素を含まず、材料の安定性が良好である方法を提供することにある。

(問題を解決するための手段)

上記目的は、物質の原子配列を変えることにより情報を記録、もしくは記録及び消去する方法において、熔融状態を経て異なった結晶状態をとる記録材料を用い、記録及び消去のいずれかを、

熔融状態を経る結晶構造の変化により行うことにより、記録状態の結晶状態と、消去及び初期状態の結晶状態とを異なったものとするにより達成される。

本発明方法において、結晶状態とは、長範囲の規則的原子配列をもつ結晶状態であり、実質的に非晶質でない状態をいう。

本発明で用いる記録材料としては、元素周期律表Vb族の元素を主成分とする合金が適する。実用的にはSb、Biが好適である。そして、Sb、Biの組成割合は各材料系によって異なるが、全てを共通して満足する組成割合を書くとSb系50~97at%、Bi系15~95%である。また、Sbに対してはCu、Ag、Zn、Cd、Ga、Ge、Sn、Pb、Ni、Pd、Mo、Cr、Feの少なくとも1種を、また、Biに対してはAu、Zn、Cd、In、Tl、Sn、Pb、Se、Te、Mo、Co、Hg、Li、Ni、Sb、Naの少なくとも1種をそれぞれ合金化した材料が良い。Sbの融点は $630^\circ\text{C}$ 、Biの融点は $270^\circ\text{C}$ である。これらを合金化した場合、融点はあまり高くない方が材料を熔融状態にしやすい、記

録材料の性能が良好になる。この点から融点上限は $800^\circ\text{C}$ ぐらいが望ましい。一方、融点があり低いと固相状態の安定性、信頼性を欠くため、その下限は少なくとも $200^\circ\text{C}$ 程度が望ましい。

以上の合金の中で固相平衡状態で金属間化合物を形成するものがある。熔融状態を経て相変化を誘起させる場合、この化合物の融点が低いことが望ましい。その融点は $1000^\circ\text{C}$ 以下程度が良い。

熔融状態を経て2つの固相状態を得るためには合金組成の外殻電子濃度が重要である。外殻電子濃度Aは以下のように定義する。

$$A = \sum_{i=1}^n a_i m_i$$

$a_i$  : i元素の外殻電子濃度

ただし、aは周期律表I族元素が1、

II族が2、以下III族が3、IV族が4、

V族が5、VI族が6、VII族が7、VIII族

は0とする。

$m_i$  : 合金成分中のi元素の原子% $\times 1/100$

本発明の合金の外殻電子濃度は3~5.5の範囲が好適であり、このような範囲となるように合金

の組成を決めればよい。

局部的加熱にはエネルギー密度の高いレーザ光が通ずる。記録、消去はこの加熱により局部的な変化がおこればよい。この変化は主に結晶構造の変化であり、これによって変わる合金の光学的性質が再生の基本となる。しかし、局部的な結晶構造の変化により薄膜に凹凸が生じ、見かけ上局部的な反射率が変わっても再生には支障はない。

以上の合金を記録材料として用いる場合、基板上に層状に積層される。作製法としては一般的な真空蒸着やスパッタ法などが通ずる。さらに合金層を保護するため保護層を設けても良い。この保護層には、酸化物、窒化物などの無機物質や耐熱性のあるポリイミド系有機物質などが通ずる。

基板としてはディスク状のガラス、ポリカーボネイトやアクリル系の樹脂材料が良い。また、テープ状のポリイミドシートも通ずる。

本発明の適用分野としては、追記型あるいは書き換え可能型光ディスクや光記録テープがある。また、光カードのようなコンパクトな記録媒体に

も通ずる。

#### (作用)

前述のように本発明においては、記録及び消去のいずれかを、熔融状態を経て結晶構造を変化させることにより行う。熔融状態は、原子の拡散が固相状態に比べ速いため、相変化が速い。そして、その結果得られる結晶相は、非晶質状態に比べ電子が安定に位置し、その状態は安定といえる。このような過程による光記録の記録、再生、消去原理を第1図に示す。初期状態の結晶相(Cry I)を局部的に融点( $T_m$ )以上まで加熱して熔融状態とした後急冷し、Cry Iとは結晶構造の異なる結晶相(Cry II)にして情報を記録する。結晶構造の違いは、光学的性質の違いとなり、反射率が異なる結果となる。この反射率の違いにより、情報を再生する。さらに、この部分を融点( $T_m$ )以下のできるだけ高温に加熱冷却すれば、Cry Iの結晶へ戻り、情報を消去できる。

また、初期状態をCry IIとして、これを局部的に融点以下のできるだけ高い温度に加熱し、冷却

してCry Iとし、情報を記録することもできる。そしてこれを融点以上に加熱して、熔融状態とした後急冷すればCry IIの結晶となり情報を消去できる。

#### (実施例)

以下実施例によって本発明を説明する。

##### 実施例1

2元抵抗加熱蒸着装置を用い、Sbもしくは、Biを1方の蒸着源とし、他方に合金化する元素を蒸着源として蒸着膜を形成した。最初にそれぞれの蒸着源単独の蒸着速度を測定し、これを基に2元系合金膜を同時蒸着した。以下に作製した膜の目標組成を示す。

Sb <sub>90</sub> Sn <sub>10</sub>	]	Sb: 30~80at%
Sb <sub>90</sub> Sn <sub>10</sub>		
Sb <sub>70</sub> Ge <sub>30</sub>	]	Sb: 60~90at%
Sb <sub>90</sub> Ge <sub>10</sub>		
Sb <sub>70</sub> Au <sub>30</sub>		Sb: 15~90at%
Sb <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub>		Sb: 10~90at%
Sb <sub>70</sub> In <sub>30</sub>		Sb: 30~80at%

Sb <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub>	Sb: 20~90at%
Sb <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub>	Sb: ~ at%
Sb <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub>	Sb: ~ at%
Sb <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub>	Sb: 15~90at%
Sb <sub>90</sub> Cd <sub>10</sub>	Sb: 5~80at%
Bi <sub>90</sub> In <sub>10</sub>	Bi: 15~80at%
Bi <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub>	Bi: 50~95at%
Bi <sub>70</sub> Sn <sub>30</sub>	Bi: 65~95at%
Bi <sub>90</sub> Au <sub>10</sub>	Bi: 20~90at%
Bi <sub>70</sub> Zn <sub>30</sub>	Bi: 65~95at%
Bi <sub>90</sub> Co <sub>10</sub>	Bi: 60~85at%

各元素をタングステンボートに乗せ、蒸着装置容器内を $5 \times 10^{-3}$  Torr以下の真空度まで排気後、2元同時蒸着して膜厚30~50nmの蒸着膜を基板上に形成した。基板としては、厚さ1.2mmの石英ガラス、硬質ガラス及びポリカーボネイト(PC)樹脂円板を用いた。第2図に膜構成を示す。(a)は基板に合金膜を形成したもの、(b)はさらに保護層を形成したものである。図中、矢印は反射率や記録試験などの評価光入射方向である。保護層としては

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiC}$ などの無機物層をスパッタ法により形成した。保護層の膜厚は合金膜の透過光の干渉条件により100~500nmに設定した。

第3~6図は、第2図(a)の膜構成で測定した反射率(R)及び透過率(T)の分光特性の代表例である。

先に示した蒸着膜はいずれもここに示したいずれかに類似した分光特性を示す。反射率と透過率から光の吸収率が分かるが、ここではいずれも半導体レーザ光波長(830nm)で35~60%と大きく、レーザ光によく局部加熱の感度が高いことが分かる。

#### 実施例2

実施例1で示した蒸着膜について半導体レーザによる記録試験をした。光源の半導体レーザは、出力30mWで膜面に光学レンズにより約 $1.8\mu\text{m}$ 径に絞られ照射される。照射時の実効最大出力は13mWであった。レーザ出力を膜面実効パワーで13mWと一定にし、レーザ発振パルス幅を変えて記録す

ると0.1~0.5 $\mu\text{s}$ で記録に相当する変化が認められた。高速記録ができることがわかった。

一度、記録した部分にさらに低パワーのレーザ光を照射して消去の試験をした。その際のレーザパワーは3~6mWであり、パルス幅は1 $\mu\text{s}$ ~10 $\mu\text{s}$ ではほぼ元の状態に戻った。以下、記録、消去を繰り返すことが可能であった。

#### 実施例3

蒸着膜の相変化の温度を調べるため、膜の反射率の変化を調べた。第7図はその一例として $\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{90}$ 膜の結果である。蒸着したままの膜を20K/分で加熱すると120~130℃に反射量の増加が認められ、明らかに相変化があることを示している。

#### 実施例4

実施例1の蒸着膜を70℃で500h放置後、反射率を測定したが、大きな変化はなく安定性の高い膜であることが分かった。

#### (発明の効果)

本発明によれば、情報を記録もしくは記録及び消去する方法において、取り扱いにくいSe, Teな

どの元素を含まない材料を使用でき、記録、消去感度が良好で安定性にすぐれ、再生出力が大きいという効果がある。

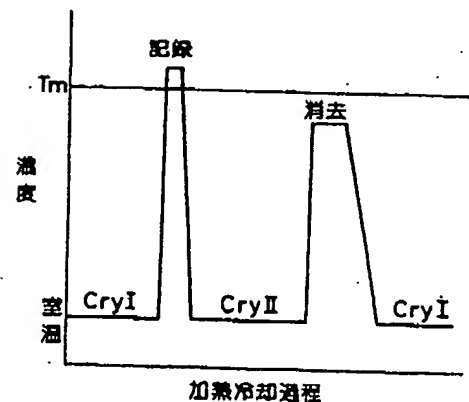
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の記録消去原理を示す図、第2図は、実施例1で作製した合金膜の膜構成を示す断面図、第3図~第6図は、代表的な4種の合金膜の分光特性を示す図、第7図は、加熱過程での反射率変化の一例として $\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{90}$ 膜について示した図である。

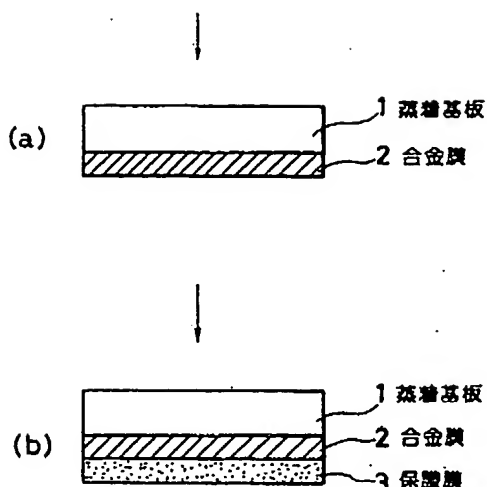
1…蒸着基板、2…合金膜、3…保護膜。

出願人 株式会社日立製作所  
代理人 弁理士 平 木 祐 輔

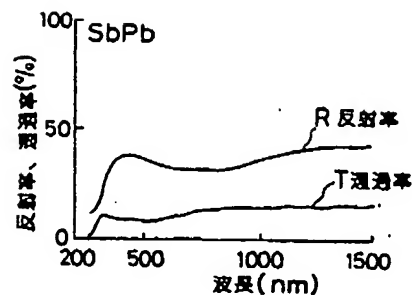
第1図



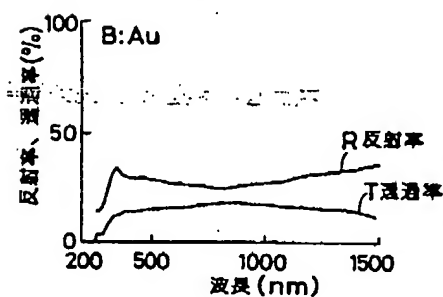
第 2 図



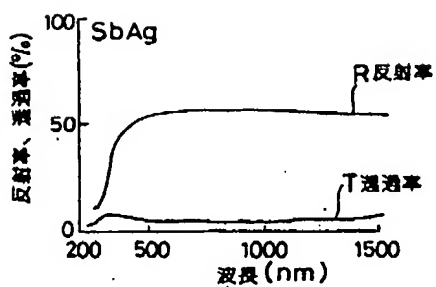
第 3 図



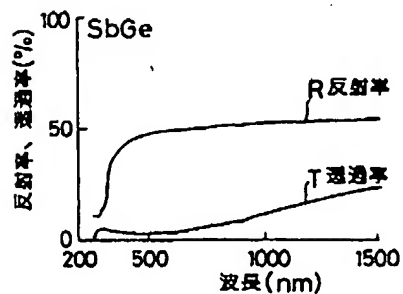
第 4 図



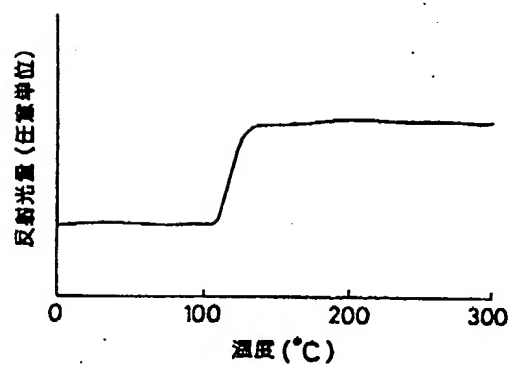
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第1頁の続き

⑦発明者 金子 寿輝 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**